

108 8
S/N 10/572,628 Page 1 of 8 DE translation

PTO 07-2808

West German Patent No. 23 58 254 (Offenlegungsschrift)

METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALDEHYDES OR KETONE BY THE CATALYTIC
HYDROGENATION OF ALCOHOLS

Oswin Sommer and Fritz Knörr

S/N 10/572,628 Page 2 of 8 DE translation

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

PATENT NO: 23 58 254 (Offenlegungsschrift)

Int. Cl.²:

C 07 C 45-16

C 07 C 49-06

C 07 C 47-02

C 07 C 47-20

B 01 J 23-86

Application No:

P 23 58 254.9

Filing Date:

November 22, 1973

Date Laid-open to Public Inspection:

June 5, 1975

METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALDEHYDES OR KETONE BY THE CATALYTIC
HYDROGENATION OF ALCOHOLS[Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische
Dehydrierung von Alkoholen]

Inventors:

Oswin Sommer
Fritz Knoerr

Applicant:

Wacker-Chemie GmbH

The catalytic dehydrogenation of primary alcohols to the corresponding aldehydes is, as is known, difficult because the catalysts needed for the dehydrogenation, as a rule, exert, in addition to their dehydrogenating effect, a not insubstantial dehydrating effect on the alcohols, wherein olefins are formed as secondary products and the aldehyde yield is reduced. In addition, acids, esters, and acetals, and in some cases, even hydrocarbons and carbon monoxide, as well as polymers, can appear as yield-reducing secondary products.

As dehydrogenation catalysts, a large number of metals and their oxides have been proposed. Copper and nickel, and their oxides, have also been used successfully, but numerous disadvantages have to be accepted with the use of such metals; reducible oxides and their metals are mostly susceptible to intoxications. Heavy reducible oxides, such as zinc oxide, are mostly less

* [Numbers in the margin indicate pagination of the original foreign language text.]

S/N 10/572,628 Page 3 of 8 DE translation

active in spite of their resistivity with respect to intoxication and require relatively high temperatures for their activation, wherein the dehydrating effect is mostly increased.

From US Patent No. 2 178 761, the use of a zinc chromite contact, which is doped with copper and cadmium oxide, is known, wherein, however, low conversions with a high yield in secondary products are attained.

The subject of this invention is a method for the production of aldehydes or ketones by the catalytic dehydrogenation of primary or secondary alcohols and alkenols with 5-15 C atoms, in the presence of a zinc chromite catalyst, in which the molar ratio of zinc oxide to chromium(III) oxide is 0.8 to 1.2:0.5-0.8 and which is doped with 2-10 wt% copper oxide, preferably, 3-5 wt% copper(II) oxide, and 0.5-5 wt% cadmium oxide, preferably, 1-1.5 wt% cadmium oxide, at an elevated temperature. The method is characterized in that 5-15 wt% chromium(III) oxide, relative to the catalyst, are added to the zinc chromite catalyst, wherein the chromium(III) oxide, in the form of ammonium dichromate, is admixed and the catalyst is subsequently converted into a highly active, distributed zinc chromium catalyst by tempering at 300-450°C. /2

In accordance with an advantageous embodiment of the method under consideration, 8-10 wt% chromium(III) oxide, relative to the catalyst, is used.

The highly active, finely distributed catalyst is obtained by thermally decomposing the catalyst composition, which is obtained by precipitation, in a manner which is known, and which is a metal ammonium chromate, and is subsequently mixed with the corresponding quantity of ammonium dichromate and is tempered at the aforementioned temperatures.

The percentages of copper(II) oxide and cadmium oxide indicated refer to the finished raw catalyst, which is obtained by the thermal decomposition of the metal-ammonium chromate filling.

The tempering process consists of heating the catalyst matrix obtained to 300-400°C for several hours. Suitable times for the tempering are 3-5 hours. Favorable tempering results are attained at 400°C, with a 4-hour tempering.

The catalyst can be shaped by the usual methods or placed on an inert carrier, such as pumice, dead-burned aluminum oxide, silicon carbide, or kieselguhr.

Furthermore, the catalyst can be used in a fluidized bed, preferably, however, as a fixed bed in accordance with known methods.

Favorable method results are attained if the dehydrogenation is carried out at temperatures of 270-450°C, preferably at 350-400°, and under a pressure of 0.01-2 atmospheres absolute, preferably 0.5-1 atmospheres absolute. /3

The catalyst time depends on the work temperatures and the desired degree of conversion. At the aforementioned temperatures, high conversions and a small amount of secondary products are obtained, if the residence time of the alcohol vapors, based on the empty reactor volume, is 10-50 seconds, preferably 25-35 seconds.

S/N 10/572,628 Page 4 of 8 DE translation

Particularly favorable values of conversion are attained if in addition the water content of the used alcohols is small. For the method under consideration, it has proved advantageous if the water content does not exceed 0.2 wt%, based on the alcohol used.

Starting compounds for the production of aldehydes or ketones are primary or secondary saturated alcohols with 5-15 C atoms, but can also be the corresponding unsaturated representatives of this class, such as alkenols. All of the aforementioned compounds are alcohols with a both straight-chain and branched carbon chain.

It is surprising that due to the addition of the trivalent chromium oxide, the catalyst has an increased activity, which is retained also over a longer period of time. Intoxication phenomena or deactivation cannot be determined either with a continuous load over a longer period of time. Thus, for example, in the dehydrogenation of 2-ethyl butanol, after a 12-month uninterrupted operating time, using the catalyst described in Example 1, it is not possible to determine any decline in the conversion or the selectivity.

The selectivity is very good. Almost no secondary products appear. A dehydrating effect was not observed. The secondary products are below 1.5 wt% and are composed almost entirely of aldehydes or ketones with a lower C atom number, which boil, almost exclusively, before the desired aldehyde or ketone. Conversions of 85-90 wt% are readily attained. /4

As a result of the high conversion value, the extremely high selectivity, the low percentage of secondary products, and the remarkably long service life of the catalyst, there is the possibility of separating the aldehyde-alcohol mixture or ketone-alcohol mixture leaving the catalyst furnace in a downstream reactivating column. The bubbling of the higher-boiling, unreacted alcohol fraction is kept in circulation and continuously added to the starting product.

If the cleavage product after the catalytic dehydrogenation is condensed, then almost without exception an azeotropic distillation takes place for the separation of the aldehyde or ketone from the alcohol, with water as the entraining agent. The return alcohol yielded, which is saturated with water during this procedure, is appropriately dehydrated by conducting over a molecular sieve bed, because of the water sensitivity of the catalyst.

The percentages for catalyst activity, conversion, and selectivity, indicated in the following example, are understood as wt%.

Example 1

The catalyst in accordance with the invention is produced by dissolving the salts zinc nitrate 0.825 mol, copper nitrate 0.1 mol, and cadmium nitrate 0.0188 mol in water to a saturated solution and the subsequent precipitation with 0.5 mol ammonium dichromate, also dissolved in water (400 mL), by a dropwise addition of 25% ammonia solution (60 mL). The ammonium dichromate solution is allowed to drip slowly into the common solution of the nitrate salts, while

S/N 10/572,628 Page 4 of 8 DE translation

stirring at a temperature of 50°C. The separating precipitate contains the zinc chromate adduct. By the further neutralization of the mother liquor with ammonia to pH = 7, the promoters are quantitatively precipitated as adducts. The precipitated substance is washed, in portions, with a small amount of water in order to remove the nitrates and dried at 60°C.

Subsequently, the metal-ammonium chromate obtained is thermally decomposed in a rotary tubular kiln. This occurs through a careful heating of the raw adduct up to kiln temperatures between 150-200°C. The raw catalyst obtained is black and does not exhibit any interferences in the X-ray diagram. This composite component mixture of oxides of the zinc, copper, cadmium, and chromium has a dehydrating effect in this amorphous composition. The activity is still low; the selectivity, likewise. To attain high activities, conversions, and a great selectivity of the catalytic matrix, 24.57 g ammonium chromate are added to the raw catalyst, which is present in a quantity of 150 g, and subsequently, this catalyst matrix is tempered at 400°C for 4 hours. The catalyst produced in this manner is very specific for dehydrogenation reactions of alcohols in the vapor phase and has a high activity and selectivity. Its specific surface is 48 m²/g (BET method, measurement N₂).

23 g of the catalyst powder obtained are applied on 75 g pumice. To this end, the catalyst is turned into a paste in water; subsequently, pumice stones are added; and the surface of the pumice stones is coated with the catalyst by a slow evaporation of the water, with a rotating movement. These pumice stones are poured into a glass tube with an inside width of 16 mm and a length of 1200 mm. A thermocouple, which can be displaced in a thin glass tube, is situated in the axis. The reaction tube is introduced into an electrically heated kiln and is connected with an alcohol evaporator. The hot reaction gases exiting from the reaction tube are condensed in a water cooler and the hydrogen formed is separately conducted away. With an hourly load of 80 ccm anhydrous 2-ethyl butanol and a reaction temperature of 375°C, under atmospheric pressure, the conversion is 85%; the selectivity is 99.8%.

With the same catalyst, but under other conditions, the following results are attained when using the aforementioned alcohol:

S/N 10/572,628 Page 6 of 8 DE translation

① 2-Äthylbutanol Dosierung	② Reaktions- temperatur	③ Aktivität d. Katalysators	④ Umsatz %	⑤ Selektivität v. 2-Äthylbutanal
ccm/h	°C	%		%
110	350	73	68	93
100	"	77	75	98,4
80	"	84	85	99,4
65	"	84,5	84	99,8
50	"	84	80	98,5
30	"	80	75	97,7
83,5	250	40,5	38	94,0
"	300	73,0	73	90
"	350	86,7	85	99,8
"	375	92,7	86	99,8

Key: 1 2-Ethyl butanol metering
 2 Reaction temperature
 3 Activity of catalyst
 4 Conversion
 5 Selectivity of 2-ethyl butanal

Comparison Experiment A

This experiment is carried out with a zinc chromite catalyst, which was tempered in accordance with US Patent No. 2 178 761, Example II, but without ammonium dichromate addition. 23g of the catalyst are tested in the experimental setup given in Example 1. With an hourly load of 80 ccm anhydrous 2-ethyl butanol, a reaction temperature of 375°C and atmospheric pressure, the following result is obtained:

Activity of the catalyst	Conversion	Selectivity of 2-ethyl butanal
78%	67%	87%

Example 2

With the catalyst produced in accordance with Example 1 and the apparatus described and under the conditions given there, 70 ccm/h anhydrous n-hexanol are conducted over the catalyst at a temperature of 375°C. The following result is obtained.

S/N 10/572,628 Page 7 of 8 DE translation

Activity of the Catalyst	Conversion	Selectivity of caproic aldehyde
85%	87%	98.3%

Example 3

80 g/h anhydrous 3-pentanol are conducted over the catalyst used in Example 1, at a temperature of 375°C, in the dehydrogenation apparatus described there and under the same conditions. The following result is thereby obtained:

/7

Activity of the catalyst	Conversion	Selectivity of 3-pentanone
95%	91%	99.9%

Example 4

The method was repeated in accordance with Example 1. The hydrogen content of 2-ethyl butanol was 0.20 wt%, based on 2-ethyl butanol. The results under these conditions are as follows:

Activity of the catalyst	Conversion	Selectivity of 2-ethyl butanal
84%	60%	95%

Example 5

Using the catalyst described in Example 1 and under the conditions indicated there, 80 mL/h 4-pentene-1-ol are introduced into the dehydrogenation kiln. The following result is obtained thereby:

Activity of the catalyst	Conversion	Selectivity of penten-4-al
81%	78%	93%

Example 6

The catalyst produced in accordance with Example 1 is used in the experimental apparatus also described there. Hourly, 80 ccm 1-decanol are conducted over the catalyst. At a dehydrogenation temperature of 400°C and under atmospheric pressure, the following result is obtained:

Activity of the catalyst	Conversion	Selectivity of 1-decanal
84%	77%	85%

S/N 10/572,628 Page 8 of 8 DE translation

Claims

/8

1. Method for the production of aldehydes or ketones by the catalytic dehydrogenation of primary or secondary alcohols with 5-15 C atoms in the presence of a zinc chromite catalyst, in which the molar ratio of zinc oxide to chromium(III) oxide is 0.8-1.2:0.5-0.8 and which is doped with 2-10 w% copper(II) oxide and 0.5-5 wt% cadmium oxide, at an elevated temperature, characterized in that 5-15 wt% chromium(III) oxide, based on the catalyst, are added to the zinc chromite catalyst, wherein the chromium(III) oxide is admixed in the form of ammonium dichromate and is converted into a highly active, distributed zinc chromite catalyst by tempering at 300-450°C.

2. Method according to Claim 1, characterized in that 8-10 wt% chromium(III) oxide, based on the catalyst, is used.

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 45-16

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 49-06

C 07 C 47-02

DEUTSCHES



PATENTAMT

C 07 C 47-20

B 01 J 23-86

DT 23 58 254 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 58 254

⑰

Aktenzeichen:

P 23 58 254.9

⑳

Anmeldetag:

22. 11. 73

㉓

Offenlegungstag:

5. 6. 75

③

Unionspriorität:

③

③

③

⑤

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch
katalytische Dehydrierung von Alkoholen

⑦

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

⑦

Erfinder:

Sommer, Oswin, Dipl.-Ing. Dr.; Knörr, Fritz, Dipl.-Chem. Dr.;
8263 Burghausen

DT 23 58 254 A1

ORIGINAL INSPECTED

④ 5.75 509 823/1008

5/120

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen
durch katalytische Dehydrierung von Alkoholen

Die katalytische Dehydrierung von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden ist bekanntlich deshalb schwierig, weil die für die Dehydrierung benötigten Katalysatoren neben ihrer dehydrierenden Wirkung in der Regel eine nicht unwesentliche dehydratisierende Wirkung auf die Alkohole ausüben, wodurch Olefine als Nebenprodukte entstehen und die Aldehyd-Ausbeute vermindert wird. Daneben können als ausbeutemindernde Nebenprodukte Säuren, Ester und Acetale und in manchen Fällen sogar durch Zersetzung der entstehenden Carbonylverbindungen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxyd, sowie Polymerisate auftreten.

Als Dehydrierungskatalysatoren sind eine Vielzahl von Metallen und deren Oxyde vorgeschlagen worden. Kupfer und Nickel, sowie deren Oxyde sind teilweise auch erfolgreich angewendet worden, aber zahlreiche Nachteile mußten mit dem Gebrauch derartiger Metalle in Kauf genommen werden; denn reduzierbare Oxyde bzw. deren Metalle sind meist gegen Vergiftungen anfällig. Schwerer reduzierbare Oxyde, wie z.B. Zinkoxyd, sind trotz Widerstandsfähigkeit gegen Vergiftung meist weniger aktiv und erfordern relativ hohe Temperaturen zu ihrer Aktivierung, wodurch die dehydratisierende Wirkung meist erhöht wird.

Aus der US-Patentschrift 2 178 761 ist die Verwendung eines Zinkchromit-Kontaktes, der mit Kupfer und Kadmiumoxyd dotiert ist, bekannt, wobei aber niedrige Umsätze bei hohem Anfall an Nebenprodukten erreicht werden.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische Dehydrierung von primären oder sekundären Alkoholen und Alkenolen mit 5-15 C-Atomen in Gegenwart eines Zinkchromit-Katalysators, bei dem das molare Verhältnis

von Zinkoxyd zu Chrom-III-oxyd 0,8 bis 1,2 : 0,5 - 0,8 beträgt und der mit 2-10 Gew. % Kupferoxyd, vorzugsweise 3-5 Gew. % Kupfer-II-oxyd, sowie 0,5-5 Gew. % Kadmiumoxyd, vorzugsweise 1-1,5 Gew. % Kadmiumoxyd dotiert ist, bei erhöhter Temperatur. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß dem Zinkchromit-Katalysator 5-15 Gew. % Chrom-III-oxyd, bezogen auf den Katalysator zugesetzt werden, wobei das Chrom-III-oxyd in Form von Ammondichromat zugemischt und der Katalysator anschließend durch Tempern bei 300-450 °C in einen hochaktiven verteilten Zinkchromit-Katalysator übergeführt wird.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführung des vorliegenden Verfahrens werden 8-10 Gew. % Chrom-III-oxyd, bezogen auf den Katalysator, zugesetzt.

Den hochaktiven fein verteilten Katalysator erhält man, indem die an sich in bekannter Weise durch Fällung gewonnene Kontaktzusammensetzung, die ein Metall-Ammonchromat darstellt, thermisch zersetzt, anschließend mit der entsprechenden Menge Ammondichromat vermischt und bei den genannten Temperaturen getempert wird.

Die angegebenen Prozentzahlen an Kupfer-II-oxyd und Kadmiumoxyd beziehen sich auf den fertiggestellten Rohkontakt, der durch thermische Zersetzung der Metall-Ammonchromat-Fällung erhalten wird.

Der Tempervorgang besteht darin, daß die erhaltene Kontaktmatrix für mehrere Stunden auf 300-400 °C erhitzt wird. Geeignete Zeiten für die Temperung sind 3-5 Stunden. Günstige Temperresultate werden bei einer 4stündigen Temperung mit 400 °C erzielt.

Der Katalysator kann durch die üblichen Methoden geformt oder aufgebracht auf einen inerten Träger, wie z.B. Bimstein, todgebranntes Aluminiumoxyd, Siliciumcarbid oder Kieselgur zum Einsatz kommen.

Weiterhin kann der Kontakt in Wirbelschicht, bevorzugt aber als Festbett, gemäß den bekannten Methoden verwendet werden.

Günstige Verfahrensergebnisse werden erzielt, wenn die Dehydrierung bei Temperaturen von 270-450 °C, vorzugsweise bei 350-400 °C, und einem Druck von 0,01-2 ata, vorzugsweise 0,5-1 ata, durchgeführt wird.

Die Kontaktzeit hängt von der Arbeitstemperatur und dem gewünschten Umsetzungsgrad ab. Bei den genannten Temperaturen werden hohe Umsätze und wenig Nebenprodukte erhalten, wenn die Verweilzeit der Alkoholdämpfe, bezogen auf das leere Reaktorvolumen, bei 10-50 sek., vorzugsweise 25-35 sek., liegt.

Besonders günstige Umsatzwerte werden erreicht, wenn zusätzlich der Wassergehalt der eingesetzten Alkohole gering ist. Für das vorliegende Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Wassergehalt der zum Einsatz kommenden Alkohole 0,2 Gew. %, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, nicht überschreitet.

Zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen geeignete Ausgangsverbindungen sind primäre oder sekundäre gesättigte Alkohole mit 5-15 C-Atomen, aber auch die entsprechenden ungesättigten Vertreter dieser Klasse, wie Alkenole. Bei all den genannten Verbindungen handelt es sich um Alkohole mit sowohl geradkettiger als auch verzweigter Kohlenstoffkette.

Es ist überraschend, daß der Katalysator durch den Zusatz des dreiwertigen Chromoxyds eine gesteigerte Aktivität aufweist, die auch über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Vergiftungserscheinungen bzw. Desaktivierung können auch bei kontinuierlicher Belastung über einen längeren Zeitraum nicht festgestellt werden. So ist z. B. bei der Dehydrierung von 2-Äthylbutanol nach 12 monatiger ununterbrochener Betriebsdauer unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators keine Abnahme des Umsatzes sowie der Selektivität festzustellen.

Die Selektivität ist sehr gut. Es treten fast keine Nebenprodukte auf. Eine dehydratisierende Wirkung wurde nicht beobachtet. Die Nebenprodukte liegen unter 1,5 Gew. % und setzen sich fast durchwegs aus Aldehyden bzw. Ketonen mit niedrigerer C-Atomzahl zusammen,

die fast ausschließlich vor dem angestrebten Aldehyd, bzw. Keton sieden. Umsätze von 85-90 Gew. % werden ohne weiteres erreicht.

Bedingt durch den hohen Umformungswert, die extrem hohe Selektivität, geringen Prozentsatz an Nebenprodukten und die auffallend lange Lebensdauer des Katalysators, besteht die Möglichkeit, das aus dem Kontaktofen austretende Aldehyd-Alkoholgemisch bzw. Keton-Alkoholgemisch in einer nachgeschalteten Rektivizierkolonne zu trennen. Der Blasenablauf, der höher siedende, nicht umgesetzte Alkoholanteil wird in Umlauf gehalten und kontinuierlich dem Ausgangsprodukt zugefügt.

Wird das Spaltprodukt nach der katalytischen Dehydrierung kondensiert, so erfolgt fast durchwegs eine azeotrope Destillation zur Trennung des Aldehyds bzw. Ketons vom Alkohol mit Wasser als Schlepper. Der bei dieser Prozedur mit Wasser gesättigt anfallende Retouralkohol wird wegen der Wasserempfindlichkeit des Katalysators zweckmäßigerweise durch Durchleiten über ein Molekularsieb-Bett entwässert.

Die in nachstehenden Beispielen angegebenen Prozentzahlen für Katalysatoraktivität, Umsatz und Selektivität verstehen sich als Gew. %.

Beispiel 1

Der erfindungsgemäße Katalysator wird durch Auflösen der Salze Zinknitrat 0,825 Mol, Kupferniträt 0,1 Mol und Kadmiumnitrat 0,0188 Mol in Wasser bis zu einer gesättigten Lösung und anschließender Fällung mit 0,5 Mol Ammondichromat, ebenfalls in Wasser (400 ml) gelöst, durch tropfenweise Zugabe von 25 %iger Ammoniaklösung (60 ml) hergestellt. In die gemeinsame Lösung der Nitratsalze läßt man unter Rühren bei einer Temperatur von 50 °C die Ammondichromatlösung langsam zutropfen. Der sich abscheidende Niederschlag enthält das Zinkchromat-Addukt. Durch die weitere Neutralisation der Mutterlauge mit Ammoniak bis zum pH = 7 werden die Promotoren quantitativ als Addukte gefällt. Das gefällte Präzipitat wird portionsweise mit wenig Wasser zur Entfernung der Nitrats gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Das erhaltene Metall-Ammonchromat wird anschließend in einem Drehrohrofen thermisch zersetzt. Dies geschieht durch vorsichtiges Erhitzen des Rohadduktes bis zu Ofentemperaturen

zwischen 150-200 °C. Der erhaltene Rohkontakt ist schwarz und zeigt im Röntgendiagramm keine Interferenzen. Dieses Mehrstoffkomponentengemenge aus Oxyden des Zinks, Kupfers, Kadmiums und Chroms besitzt in dieser amorphen Beschaffenheit dehydrierende Wirkung. Die Aktivität ist noch gering, die Selektivität ebenso. Zur Erzielung hoher Aktivitäten, Umsätze und großer Selektivität der katalytischen Matrix wird dem Rohkontakt, der in einer Menge von 150 g vorliegt, 24,57 g Ammondichromat zugesetzt und anschließend diese Kontaktmatrix 4 Stunden bei 400 °C getempert. Der auf die Weise hergestellte Katalysator ist für Dehydrierungsreaktionen von Alkoholen in der Dampfphase sehr spezifisch und besitzt eine hohe Aktivität und Selektivität. Seine spez. Oberfläche beträgt 48 m²/g (BET-Verfahren, Messung N₂).

23 g des erhaltenen Katalysatorpulvers werden auf 75 g Bimstein aufgetragen. Dazu wird der Kontakt in Wasser aufgeschlämmt, anschließend Bimsteine zugefügt und durch langsames Abdampfen des Wassers unter rotierender Bewegung die Oberfläche der Bimsteine mit Kontakt überzogen. Diese werden in ein Glasrohr von 16 mm lichter Weite und 1.200 mm Länge eingefüllt. In der Achse des Rohres befindet sich ein in einem dünnen Glasrohr verschiebbar angeordnetes Thermoelement. Das Reaktionsrohr wird in einen elektrisch beheizten Ofen eingeführt und mit einem Alkoholdampfverbindung verbunden. Die aus dem Reaktionsrohr austretenden heißen Reaktionsgase werden in einem Wasserkühler kondensiert und der gebildete Wasserstoff gesondert abgeleitet. Bei einer stündlichen Belastung von 80 cm wasserfreiem 2-Äthylbutanol und einer Reaktionstemperatur von 375 °C bei Atmosphärendruck beträgt der Umsatz 85 %, die Selektivität liegt bei 99,8 %.

Mit dem gleichen Katalysator, jedoch unter anderen Bedingungen, werden die folgenden Ergebnisse bei der Verwendung des vorstehend genannten Alkohols erzielt:

2-Äthylbutanol Dosierung ccm/h	Reaktions- temperatur °C	Aktivität d. Katalysators %	Umsatz %	Selektivität v. 2-Äthylbutanal %
110	350	73	68	93
100	"	77	75	98,4
80	"	84	85	99,4
65	"	84,5	84	99,8
50	"	84	80	98,5
30	"	80	75	97,7
83,5	250	40,5	38	94,0
"	300	73,0	73	90
"	350	86,7	85	99,8
"	375	92,7	86	99,8

Vergleichsversuch A

Dieser Versuch wird mit einem Zinkchromit-Katalysator, der entsprechend der US-Patentschrift 2 178 761, Beispiel II, jedoch ohne Ammondichromat-Zusatz getempert wurde, durchgeführt. 23 g des Katalysators werden in der in Beispiel 1 aufgeführten Versuchsanordnung geprüft. Bei einer stündlichen Belastung von 80 ccm wasserfreiem 2-Äthylbutanol, einer Reaktionstemperatur von 375 °C und Atmosphärendruck wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators %	Umsatz	Selektivität von 2-Äthyl- butanal
78 %	67 %	87 %

Beispiel 2

Mit dem gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysator und der beschriebenen Vorrichtung und unter den dort angegebenen Bedingungen werden 70 ccm/h wasserfreies n-Hexanol bei einer Temperatur von 375 °C über den Kontakt geleitet. Es wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität von Capron- aldehyd
85 %	87 %	98,3 %

Beispiel 3

Über den in Beispiel 1 verwendeten Katalysator wird bei einer Temperatur von 375 °C in dort beschriebener Dehydrierungsapparatur unter gleichen Bedingungen 80 g/h wasserfreies Pentanol (3) geleitet. Dabei wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Pentanon (3)
95 %	91 %	99,9 %

Beispiel 4

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt. Der Wassergehalt von 2-Äthylbutanol betrug 0,20 Gew.% bezogen auf 2-Äthylbutanol. Unter diesen Bedingungen ergeben sich:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität von 2-Äthylbutanol
84 %	60 %	95 %

Beispiel 5

Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Katalysators und unter den dort angegebenen Bedingungen werden 80 ml/h Penten (4)ol (1) in den Dehydrierungssofen eingespeist. Dabei wird folgendes Ergebnis erhalten:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Penten-(4)al
81 %	78 %	93 %

Beispiel 6

Der gemäß Beispiel 1 hergestellte Katalysator wird in der ebenfalls dort beschriebenen Versuchsanordnung verwendet. Stündlich werden 80 ccm Decanol (1) über den Katalysator geleitet. Bei einer Dehydrierungstemperatur von 400 °C und Atmosphärendruck erhält man folgendes Ergebnis:

Aktivität des Katalysators	Umsatz	Selektivität v. Decanal(1)
84 %	77 %	85 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Ketonen durch katalytische Dehydrierung von primären oder sekundären Alkoholen mit 5-15 C-Atomen in Gegenwart eines Zinkchromit-Katalysators, bei dem das molare Verhältnis von Zinkoxyd zu Chrom-III-oxyd 0,8-1,2 : 0,5-0,8 beträgt und der mit 2 - 10 Gew.% Kupfer-II-oxyd sowie 0,5-5 Gew. % Kadmiumoxyd dotiert ist, bei erhöhter Temperatur d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß dem Zinkchromit-Katalysator 5-15 Gew. % Chrom-III-oxyd, bez. auf den Katalysator, zugesetzt werden, wobei das Chrom-III-oxyd in Form von Ammondichromat zugemischt und durch Tempern bei 300 - 450 °C in einen hochaktiven verteilten Zinkchromit-Katalysator übergeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 8-10 Gew.% Chrom-III-oxyd, bez. auf den Katalysator, zugesetzt werden.